

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C. 20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office	

Date of mailing (day/month/year)	28 July 2000 (28.07.00)
International application No.	PCT/JP99/07227
International filing date (day/month/year)	22 December 1999 (22.12.99)
Priority date (day/month/year)	24 December 1998 (24.12.98)
Applicant's or agent's file reference	E4959-00
Applicant TOMIOKA, Kenichi et al	

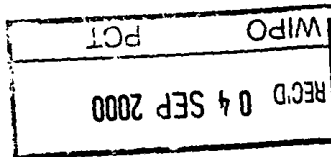
1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on: 30 June 2000 (30.06.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on: _____

2. The election ☒ was ☐ was not made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Maria Kirchner Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--



特許協力条約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

出願人又は代理人 の書類記号 E-4959-00	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。
出願人(氏名又は名称) 日立化成工業株式会社	国際出願番号 PCT/JP99/07227
国際特許分類(I PC) Int. Cl ¹ , C08L63/04, C08L79/04, C08J5/24, B32B15/08	国際出願日 (日.月.年) 22.12.99
	優先日 (日.月.年) 24.12.98

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施規則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 30.06.00	国際予備審査報告を作成した日 15.08.00
名称及び優先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 小林 均 電話番号 03-3581-1101 内線 3493

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

国際予備審査報告の基礎

- PC T規則70.16, 70.17)

庄園時代の国際庄園書類

[illegible]

- 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である語である。

- ☐ P C 1 発題48.3(b) という国票公選の叫聲
- ☐ 因縁予備審判のために提出されたP C 7発題55.2 対は55.3にいう翻案文の叫聲

- この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

出願後、この国際予備審査（または調査）機関に提出された書面による配列表	<input type="checkbox"/>
出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表	<input type="checkbox"/>
出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述	<input type="checkbox"/>
書面の提出があった	<input type="checkbox"/>
書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述	<input type="checkbox"/>
書面の提出があった	<input type="checkbox"/>

- 補正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 _____ ページ
請求の範囲 第 _____ 項
図面の第 _____ ページ／図

- この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1. における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条 (PCT 35条(2)) に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 1-10	有
		無
進歩性 (IS)	請求の範囲 1-10	有
		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲 1-10	有
		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲 1-10に記載された、(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物、(B) ジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエンフェニール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂、(C) シアネート類化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物とエポキシ樹脂の硬化反応をそれぞれ促進させる触媒機能を有する化合物からなる硬化促進剤からなる組成物については、国際調査報告で引用された文献1 [US, 4533727, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) 6, 8月, 1985 (06, 08, 85), 第13欄第24行-第14欄第26行&JP, 59-196304, A, 特許請求の範囲&JP, 59-196305, A, 特許請求の範囲], 文献2 [EP, 414461, A2 (AMOCO CORPORATION) 27, 2月, 1991 (27, 02, 91), 第7頁第21-39行&JP, 4-139231, A, 特許請求の範囲&US, 5260121, A] には明記されておらず、請求の範囲 1-10は新規性・進歩性を有する。

(TRANSLATION)
 PATENT COOPERATION TREATY
 PCT
 INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 (PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference E4959-00		
FOR FURTHER ACTION <small>see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA220) as well as, what applicable, item 5 below.</small>	International filing date (day/month/year) 22.12.99	Applicant: HITACHI CHEMICAL COMPANY LTD
International application No. PCT/JP99/07227	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 24.12.98	

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 2 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report	a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.	<input type="checkbox"/> the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).
b. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing:	<input type="checkbox"/> contained in the international application in written form. <input type="checkbox"/> filed together with the international application in computer readable form. <input type="checkbox"/> furnished subsequently to this Authority in written form. <input type="checkbox"/> furnished subsequently to this Authority in computer readable form. <input type="checkbox"/> the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. <input type="checkbox"/> the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.	
2. Certain claims were found unsearchable (See Box I).	<input type="checkbox"/>	
3. Unity of invention is lacking (See Box II).	<input type="checkbox"/>	
4. With regard to the title,	<input type="checkbox"/> the text is approved as submitted by the applicant. <input type="checkbox"/> the text has been established by this Authority to read as follows:	
5. With regard to the abstract,	<input type="checkbox"/> the text is approved as submitted by the applicant. <input type="checkbox"/> the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.	
6. The figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____	<input type="checkbox"/> as suggested by the applicant. <input type="checkbox"/> because the applicant failed to suggest a figure. <input type="checkbox"/> because this figure better characterizes the invention.	

None of the figures. ☒

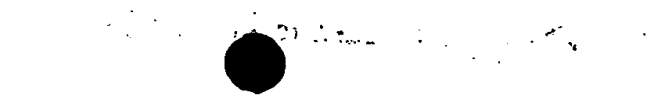
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/07227

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p>Int. Cl.⁷ C08L63/04, C08L79/04, C08J5/24, B32B15/08</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>Int. Cl.⁷ C08L63/00-10, C08L79/04-08, C08J5/24, B32B15/08</p>	
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>	
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> <p>WPI/L</p>	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>	

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 4533727, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 06 August, 1985 (06.08.85), column 13, line 24 to column 14, line 26 & JP, 59-196304, A Claims & JP, 59-196305, A Claims & JP, 59-196306, A Claims EP, 414461, A2 (AMOCO CORPORATION), 27 February, 1991 (27.02.91), page 7, lines 21 to 39 & JP, 4-139231, A Claims & US, 5260121, A	1-10
A		1-10

<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</p> <p><input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>	
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>23 March, 2000 (23.03.00)</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>04 April, 2000 (04.04.00)</p>
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p> <p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p> <p>Facsimile No.</p>	





MEIER S M
Primary Examiner
for the Examining Division

Enclosure(s): 3 page/s reasons (Form 2906)

Failure to comply with this invitation in due time will result in the application being deemed to be withdrawn (Article 96(3) EPC).
One set of amendments to the description, claims and drawings is to be filed within the said period on separate sheets (Rule 36(1) EPC).
83(2) and (4) EPC.
from the notification of this communication, this period being computed in accordance with Rules 78(2) and 83(2) of the EPC.
of 4 months

You are invited to file your observations and insofar as the deficiencies are such as to be rectifiable, to correct the indicated deficiencies within a period of 4 months.
The examination of the above-identified application has revealed that it does not meet the requirements of the European Patent Convention for the reasons enclosed herewith. If the deficiencies indicated are not rectified the application may be refused pursuant to Article 97(1) EPC.

Communication pursuant to Article 96(2) EPC

Applicant Hitachi Chemical Company, Ltd.		Application No. 99 961 325.0-2102	Ref. 11645/kö	Date 27.05.2003
---	--	--------------------------------------	------------------	--------------------



EINGEGANGEN
28. Mai 2003
Patentanwälte
KRAUS & WEISERT

Albrecht, Thomas, Dr.
Kraus & Weisert,
Thomas-Wimmer-Ring 15
80539 München
ALLEMAGNE

Telephone Numbers:
Primary Examiner +49 89 2399-8312
(substantive examination)
Formalities Officer / Assistant +49 89 2399-8021
(formalities and other matters)

EP/EPO/OL
D-80298 München
+49 89 2399-0
TX 523 656 epmu d
FAX +49 89 2399-4465



Europäisches Patentamt
Patent Office
Office européen des brevets
Direction Générale 2
Directorate General 2
Direction Générale 2

51A

- a) a cyanate-epoxy resin composition comprising
 b) a cyanate type compound containing two or more cyanato groups
 c) an epoxy resin and
 d) a curing accelerator as main components
 e) wherein the epoxy resin is derived from a dicyclopentadiene-phenol polyaddition product having a dicyclopentadiene skeleton

1. The independent claim 1 of the current application claims:

- D1: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 513 (C-0777), 9 November 1990 & JP 02 214741 A (MATSUBISHI ELECTRIC WORKS LTD)
 D2: DATABASE WPI Section Ch, Week 198108 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1981-12471D XP002187709 & JP 55 160021 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP)
 D3: GRENIER-LOUSTALOT, M.F. ET AL.: 'Influence of the Stoichiometry of Epoxy-Cyanate Systems (Non-Catalyzed and Catalyzed) On Molten State Reactivity' JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 35, 1997, pages 3101-3115, XP002187708
 D4: US-A-4533727
 D5: EP-A-0414461

newly
cited

The following documents (D) are referred to in this communication; the numbering will be adhered to in the rest of the procedure:

1-10 as originally filed

Claims, No.:

1-33 as originally filed

Description, pages:

DE NL

Text for the Contracting States:

The examination is being carried out on the following application documents:



Datum
Date

27.05.2003

Blatt
Sheet

1

Communication/Minutes (Annex)

Notification/Procès-verbal (Annexe)

Anmelde-Nr.:
Application No.:

99 961 325.0

Demande n°:

- 2.1 D1 represents the closest prior art document as it already discloses the features of claim 1 of the current application concerning 1 a)-c) and e).
- 2.2 The difference between the current application and D1 represents the use of curing accelerators for the epoxy resin and the cyanate type compounds as described by 1 d), f)-g) in order to solve the problem.
- 2.3 The problem to be solved by the current application represents to accelerate the curing process of the cyanate-epoxy resin.
- 2.4 However, in document D3 several compounds are employed as curing accelerators (e.g. imidazole compounds and organic metal complexes) for the preparation of a resin composition of an aromatic cyanate ester and an epoxy resin and provides a general teaching on the influence of curing accelerators (page 31 10, right column- page 31 14, left column)
- 2.5 Additionally, further accelerators are disclosed in the documents D2, D4 (column 5, 15-52; column 6, 31-36; and D5 (claim 7; page 4, 44-48).
- 2.6 Therefore the person skilled in the art would arrive at the same subject matter of claim 1 by combining the closest prior art document D1 with the teaching on suitable curing accelerators for epoxy-cyanate compositions of D2 or the additional teaching of D4 or D5.
- 2.7 Therefore the subject-matter of claim 1 does not involve an inventive step (Art. 56 EPC).

2. Inventive Step

- and the curing accelerator comprises
- f) a compound having a catalytic function to accelerate the curing reaction of the cyanate type compound
- g) a compound having a catalytic function to accelerate the curing reaction of the epoxy resin

Beschreibung/Protokoll (Seite)	Communication/Minutes (Annex)	Notification/Procès-verbal (Annexe)
Datum Date	Blatt Sheet	Anmelde-Nr.: Application No.:
27.05.2003	2	99 961 325.0
Folie Feuille		Demande n°:





Beschreibung/Protokoll (page)	Communication/Minutes (Annex)	Notification/Procès-verbal (Annexe)
Date Datum	Blatt Sheet	Anmelde-Nr.: Application No.:
27.05.2003	3	99 961 325.0
Date	Feuille	Demande n°:

2.8 The same applies to the dependent claims 2-6 and 10

2.9 According to Guideline C-III 4.7b, "product by process" claims are only allowable if they fulfill the requirements for patentability. As the application of cyanate-epoxy resins of the same type for the production of a prepreg and circuit boards, as claimed by the current application, is already disclosed by D1, and as claims 1-6, 10 of the current application do not involve an inventive step, also claims 7-9 are not allowable.

3. Further Deficiencies

3.1 The definition of the parameter n should be placed within the wording of the independent claim 1, instead being used as a footnote of the chemical formula (1)

3.2 According to R. 29(4) EPC all dependent claims referring back to several previous claims, should be grouped together. Therefore the dependent claim 10 should follow claim 6.

4. Final Remarks

4.1 Providing an amended independent claim which meets the requirements of Art. 123(2) EPC, the applicant should relate the distinguishing feature to a surprising (unexpected) technical effect or make credible or plausible that the distinguishing feature is not derivable from the prior art teaching (Art. 56 EPC).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT

PATENT COOPERATION TREATY

Translation

31

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference E4959-00		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/PEA/416)	
International application No. PCT/JP99/07227	International filing date (day/month/year) 22 December 1999 (22.12.99)	Priority date (day/month/year) 24 December 1998 (24.12.98)	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 63/04, 79/04, C08J 5/24, B32B 15/08			
Applicant HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.			

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> I Basis of the report</p> <p><input type="checkbox"/> II Priority</p> <p><input type="checkbox"/> III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p><input type="checkbox"/> IV Lack of unity of invention</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p><input type="checkbox"/> VI Certain documents cited</p> <p><input type="checkbox"/> VII Certain defects in the international application</p> <p><input type="checkbox"/> VIII Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 30 June 2000 (30.06.00)	Date of completion of this report 15 August 2000 (15.08.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

1. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application: *

☒ the international application as originally filed
☐ the description:

pages _____
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of

☐ the claims:

pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of

☐ the drawings:

pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of

☐ the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
These elements were available or furnished to this Authority in the following language which is:

☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the international application in written form.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____
☐ the claims, Nos. _____
☐ the drawings, sheets/fig. _____

5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

<p>V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability:</p>																									
1. Statement	<table border="1"> <tr> <td>Novelty (N)</td> <td>Claims</td> <td>1-10</td> <td>YES</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Claims</td> <td></td> <td>NO</td> </tr> <tr> <td>Inventive step (IS)</td> <td>Claims</td> <td>1-10</td> <td>YES</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Claims</td> <td></td> <td>NO</td> </tr> <tr> <td>Industrial applicability (IA)</td> <td>Claims</td> <td>1-10</td> <td>YES</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Claims</td> <td></td> <td>NO</td> </tr> </table>	Novelty (N)	Claims	1-10	YES		Claims		NO	Inventive step (IS)	Claims	1-10	YES		Claims		NO	Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES		Claims		NO
Novelty (N)	Claims	1-10	YES																						
	Claims		NO																						
Inventive step (IS)	Claims	1-10	YES																						
	Claims		NO																						
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES																						
	Claims		NO																						

2. Citations and explanations

Claims 1-10 are novel and involve an inventive step. Compositions described in claims 1-10, comprising (A) a cyanate compound having at least 2 cyanate groups in the molecule, (B) an epoxy resin derived from a dicyclopentadiene-phenol polyaddition product which includes a dicyclopentadiene skeleton and (C) curing accelerators comprising a compound having a catalytic function which promotes the hardening of the cyanate compound and a compound having a catalytic function which promotes the hardening of the epoxy resin, are not disclosed in Document 1 (US, 4533727, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 6 August 1985 (06.08.85): column 13, line 24 to column 14, line 26 & JP, 59-196304, A; claims & JP, 59-196305, A; claims & JP, 59-196306, A; claims) or Document 2 (EP, 414461, A2 (Amoco Corp.), 27 February 1991 (27.02.91): page 7, lines 21-39 & JP, 4-139231, A; claims & US, 5260121, A) cited in the international search report.



(51) 国際特許分類 C08L 63/04, 79/04, C08J 5/24, B32B 15/08		A1	(11) 国際公開番号 WO00/39216	(43) 国際公開日 2000年7月6日(06.07.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/07227			(22) 国際出願日 1999年12月22日(22.12.99)	(30) 優先権データ 特願平10/365947 特願平10/365948
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.)(JP/JP) 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo, (JP)		(72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 富岡健一(TOMIOKA, Kenichi)(JP/JP) 〒308-0854 茨城県下館市樋口1388番地 Ibaraki, (JP)	(81) 指定国 KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	(74) 代理人 水野康之(MIZUNO, Yasuyuki)(JP/JP) 〒308-0854 茨城県下館市女方240番地 紫水寮 Ibaraki, (JP)
(30) 優先権データ 特願平10/365947 特願平10/365948		(72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 富岡健一(TOMIOKA, Kenichi)(JP/JP) 〒308-0854 茨城県下館市女方248 川島ハウス4-204 Ibaraki, (JP)	(81) 指定国 KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	(74) 代理人 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)
(54) Title: CYANATE-EPOXY RESIN COMPOSITION, AND PREPREG, METAL FOIL-LAMINATED PLATE AND PRINTED WIRING BOARD USING THE SAME		(54) 発明の名称 シアネート・エポキシ樹脂組成物並びにそれを用いたプリントレゾ、金属箔張り積層板及び印刷配線板		
(57) Abstract A cyanate-epoxy resin composition comprising (A) a cyanate type compound containing two or more cyanato groups in one molecule thereof, (B) an epoxy resin, and (C) a curing accelerator system as main components, wherein the epoxy resin is derived from a dicyclopentadiene-phenol polyaddition product having a cyclopentadiene skeleton and the curing accelerator system comprises both a compound having the function to accelerate the curing reaction of the above (A) and a compound having the function to accelerate the curing reaction of the above (B). The resin composition is excellent in glass transition temperature, dielectric characteristics, heat resistance and the property of low susceptibility to water, and can be effectively used for preparing a prepreg and for manufacturing a laminate, a metal foil-laminated plate and a printed wiring board using the prepreg.				

(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物、(B) エポキシ樹脂、(C) 硬化促進剤を主成分としてなる樹脂組成物であって、エポキシ樹脂がジシクロペンタジエン骨格を有するジシクロペンタジエノール重付加物から誘導されたものであり、硬化促進剤が上記(A)の硬化反応を促進させる機能を有する化合物及び上記(B)の硬化反応を促進させる機能を有する化合物の併用からなるシアネート・エポキシ樹脂組成物は、ガラス転移温度、誘電特性、耐熱性、低吸水性に優れ、プリプレグの製造、プリプレグから得られる積層体、金属箔張り積層板、印刷配線板の製造に有効に使用することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグワ・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	サウジアラビア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロバキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バハマ	GD	グアドループ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャド
BF	ブルキナファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ギニア	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BS	バハマ	GR	ギリシア	MK	マケドニア	TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CN	中国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ベトナム
CO	コロンビア	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明 細 書

シアネート・エポキシ樹脂組成物並びにそれを用いたフリフレグ、金属箔張り積層板及び印刷配線板

5

技術分野

本発明は、シアネート化合物及びエポキシ樹脂を含有するシアネート・エポキシ樹脂組成物並びにそれを用いたフリフレグ、金属箔張り積層板及び印刷配線板に関する。

10

背景技術

近年、コンピュータと通信機器が一体化した高度通信情報化が進展している。

コンピュータはマイクロサイジングにより小型システム化し、それにも従来大型機並の処理能力が要求されている。また、急速に普及している携帯電話、パーソナルコンピュータ等に代表される情報端末機器は、小型化、軽量化、高性能化が進められている。これらに搭載される印刷配線板は高密度化及び薄型化が進めら

れており、耐熱性や絶縁信頼性が高いことが要求されている。さらに、信号の高速化や高周波数化に対応するため、比誘電率及び誘電正接の低い材料が求められている。このような要求に対応するため、エポキシ樹脂組成物を用いた印刷配線板は耐熱性向上の手法として多官能エポキシ樹脂をジシアレンジミドで硬化させる方法や多官能フエノール樹脂で硬化させる方法等が行われている。

20

また、耐熱性に優れるエポキシ樹脂印刷配線板の誘電特性を改善することを目的として以下に示す提案がなされている。例えば、エポキシ樹脂を特開昭60ー135425号公報に示されているポリー4ーメチルー1ーペンテン、特開昭6

25

開昭62ー187736号公報に示されている末端カルボキシ基変性ポリブタジエン、特開平4ー13717号公報に示されているプロパルギルエーテル化芳香族炭化水素などと反応させる方法がある。また、特開昭57ー83090号公報に示されているように樹脂層に中空粒子を混在させる方法、特開平2ー203594号公報に示されているフッ素樹脂粉末を配合する方法、特開平3ー8404

0号公報に示されている基材に芳香族ポリアミド繊維を用いる方法、特開平4-

24986号公報に示されているようにガラス基材プラスチックとガ

ラス基材エポキシ樹脂アプレグを重ねて用いる方法等がある。

一方、エポキシ樹脂系の材料以外で高い耐熱性と低い誘電特性を兼ね備える樹

5 脂材料としてシアネートエスナル樹脂やBT樹脂（ビスマレイミドリアジン

樹脂）等の樹脂材料も提案されている。しかし、これらは吸水率が高く、接着性、

吸湿時の耐熱性等に劣るといふ欠点があった。

そこで、シアネートエスナル樹脂やBT（ビスマレイミドリアジン）樹脂

の上記欠点を改良するため、特開昭63-54419号公報に示されているフェ

10 ノールノボラックのグリシジルエーテル化物、特開平3-84040号公報に示

されているビスフェノールAのグリシジルエーテル化物等のエポキシ樹脂、特開

平2-286723号公報に示されている臭素化フェノールノボラックのグリシ

ジルエーテル化物等のエポキシ樹脂を併用させる方法等がある。

多官能エポキシ樹脂をジアリジミドで硬化させる方法では、ジアリジミ

15 ミド硬化系は吸湿性が高くなる欠点があり、半導体パッケージ用途での高い絶縁

信頼性を満足することは困難となっている。特に絶縁材料上または絶縁材料内に

配線や回路パターンあるいは電極などを構成する金属が、高温環境下、電位差の

作用によって絶縁材料上または絶縁材料内を移行する金属ワイグレーション（電

20 食）の発生は非常に大きな問題となってきた。また、多官能フェノール樹脂、

で硬化させる方法では、多官能フェノール硬化系は樹脂硬化物が剛直となり、ス

ルーホールのドリル加工時などに微少なクラックが発生しやすく、この微少な

クラックから金属ワイグレーションが発生することが懸念されており、高い絶縁信頼

性を満足できない。

また、特開昭60-135425号公報、特開昭61-126162号公報及

25 び特開昭62-187736号公報に示されているようなポリ-4-メチル-1

-ベンチン、フェノール類付加タジエン重合体、末端カルボキシ基変性ポリフ

タジエン等の炭化水素系重合体とエポキシ樹脂を反応させる方法は、誘電率は低

くなるもののエポキシ樹脂本来の耐熱性を損なうという問題点があった。

特開平4-13717号公報に示されているプロパルギルエーテル化芳香族炭

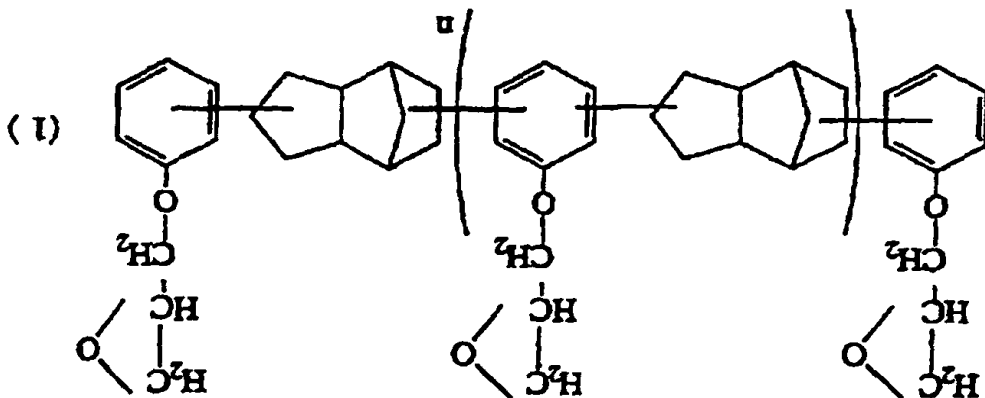
化水素等と反応させる方法は、耐熱性は高いものの特殊な樹脂を使うためコストが非常に高くなるという問題点があった。

また、特開昭57-83090号公報や特開平2-203594号公報に示されているような樹脂層に中空粒子を混在させる方法やフッ素樹脂粉末を配合する方法、特開平3-84040号公報や特開平4-24986号公報に示されているような基材に芳香族ポリアミド繊維を用いる方法や、ガラス布基材フッ素樹脂フィルムを重ねて用いる方法では、積層板としての誘電率は低くなるものの従来のガラス布基材エポキシ樹脂積層板と比べ機械特性が低下するという問題点があった。

10 さらに、特開平3-84040号公報に示されているようなエポキシ樹脂をシアネートエスナル樹脂に配合する方法では接着性は改善されるものの、吸水率の低減や吸湿時の耐熱性の改善には大きな効果が見られない。特開昭63-54419号公報に示されているようなエポキシ樹脂を併用させる方法では、 T_g の低下をある程度抑えたり、吸湿時の耐熱性及び金属との接着性は改善できるものの、吸水率が高くなるという欠点があり、また加工性の改善には大きな効果が見られない。また、特開平2-286723号公報に示されている臭素化フェノール/ボラックのグリシジルエーテル化合物では、加工性、吸湿時の耐熱性の改善や耐燃性は付加できるものの吸水性が悪化するという問題を残している。

20 本発明は、耐熱性、接着性等の特性を損なうことなく、ガラス転移温度が高く、優れた誘電特性と低い吸水率を有するシアネート・エポキシ樹脂組成物並びにそれを用いたフィルム、金属箔張り積層板及び印刷配線板を提供することを目的とする。

25 本発明は、(A)1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物、(B)エポキシ樹脂、(C)硬化促進剤を主成分としてなる樹脂組成物であって、エポキシ樹脂が下記の式(1)で表わされるジシクロペンタジエン骨格を有するジシクロペンタジエンフェノール重付加物から誘導されたものであり、



但し、式中 n は 0 または正の整数を表す、

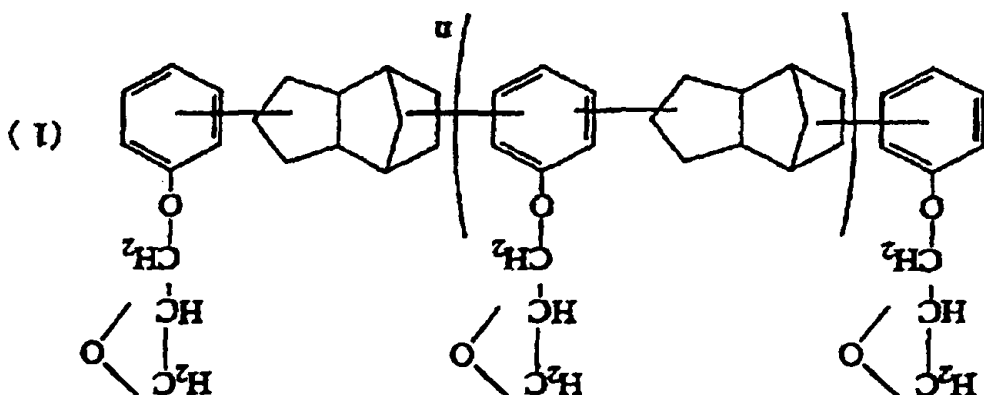
- 10 硬化促進剤が (i) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物と (ii) エポキシ樹脂の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物からなるシアネート・エポキシ樹脂組成物を提供する。

- 15 本発明はまた上記シアネート・エポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、乾燥させて得られるプリプレグを提供する。
- 本発明は更に、上記プリプレグ又はその積層体の片面又は両面に金属箔を積層し、加熱加圧成形して得られる金属箔張り積層板、及びその積層板の金属箔を回路加工して得られる印刷配線板を提供する。

発明を実施するための最良の形態

- 20 本発明は、具体的には以下の態様を有する。

- (1) (A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物、(B) エポキシ樹脂、(C) 硬化促進剤を主成分としてなる樹脂組成物であって、エポキシ樹脂が下記式 (1) で表されるジクロロペンタジエン骨格を含有するジクロペンタジエンフェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂であり、硬化促進剤が、(i) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物と (ii) エポキシ樹脂の硬化反応をそれぞれ促進させる触媒機能を有する化合物からなるシアネート・エポキシ樹脂組成物。



(ただし、式中 n は0または正の整数を表す)

10 (2) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物が有機金属塩または有機金属錯体であり、エポキシ樹脂の硬化反応をそれぞれ促進させる触媒機能を有する化合物がイミダゾール類化合物である上記(1)に記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

(3) 有機金属塩または有機金属錯体が、鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン、またはスズの有機金属塩または有機金属錯体である上記(2)に記載

15 のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

(4) (A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物1

00重量部に対して(B)エポキシ樹脂を50～250重量部、(C)硬化促進剤を0.1～5重量部含む上記(1)～(3)のいずれかに記載のシアネート・

エポキシ樹脂組成物。

20 (5) さらに、(D)酸化防止剤を含む上記(1)～(4)のいずれかに記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

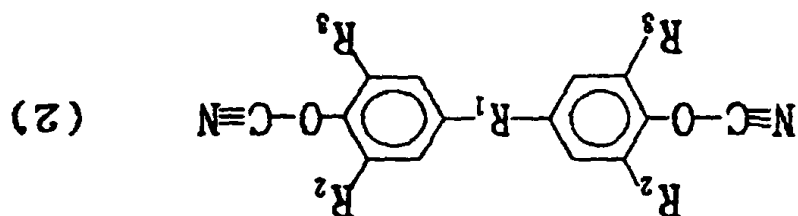
25 (7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物を、基材に含浸、乾燥させて得られるフリフレグ。

(8) 上記(7)に記載のフリフレグ又はその積層体の片面又は両面に金属箔を積層し、加熱加圧成形して得られる金属箔張り積層板。

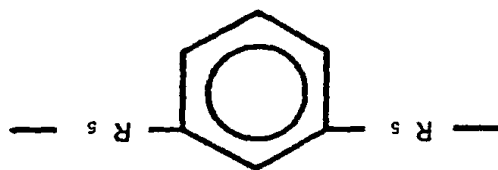
(9) 上記(8)に記載の金属箔張り積層板の金属箔を回路加工して得られる印

刷配線板。

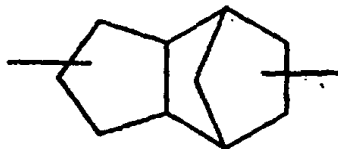
本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物に用いる (A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物としては、下記の式 (2) で表される化合物があげられる。具体例としては 2, 2-ビス (4-シアネートフェニル) プロパン、ビス (3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-シアネートフェニル) 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 α, α' -ビス (4-シアネートフェニル) -m-ジイソプロピルベンゼンなどが挙げられる。



式中、 R_1 は、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、式：



(ここで、 R_5 は、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示し、2 個の R_5 は同一でも異なっているもよい) で表される基又は式：



25 で表わされる基を示し； R_2 及び R_3 は、それぞれ、水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示し、同一でも異なっているもよく、2 個の R_2 は同一でも異なるもよく、2 個の R_3 は同一でも異なっているもよい。) 前記の R_1 の好ましい具体例として、

本発明において用いる (A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物のモノ又は結晶性が高く、これらのモノ又は溶剤でフニス化する場合、固形分濃度にもよるがフニス中で再結晶する場合がある。そのため上記シアネート化合物モノ又は予めプレポリマ化して用いることが好ましい。

能を有する有機金属または有機金属錯体の存在下に、反応させて多量化させること、特に、シアナト基を環化反応（トリアジン環化）させることにより得られる。シアネート類化合物のモノマーの転化率は10～70モル%となるように反応させることが好ましく、特に、30～60モル%反応させることが好ましい。

さらに、本発明における(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物のモノアをアレポリマー化して得られるアレポリマーは、多くの場合、モノアを含む組成物であるが、全体として、数平均分子量が250~1000のものが好ましく、特に、数平均分子量が300~800のものが好ましい。数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、標準ポリスチレンの検量線をもちいて測定したものである。この分子量が

小さすぎると、前述同様シアネート化合物の強い結晶性のためにワニス化した際に再結晶する場合があり、分子量が大きすぎると、ワニス化した時の粘度が高くなりガラス基材等への含浸性が低下しフリフレグ表面の平滑性が損われることがあったり、ゲル化時間が塗工作業上問題となるほど短くなってワニスの保存安定性

(ポットライフ) が失われる傾向がある。

このようなゾレポリマーは、A r o c y B - 3 0、A r o c y M - 3 0 (いずれも旭チバ株式会社製商品名) 等として市販されているものを利用することができる。

5 本発明において用いる (B) エポキシ樹脂は、式 (1) で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-7エノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂を必須成分とし、これと他の1分子中に2個以上のエポキシ基を持ったエポキシ樹脂を併用してもよい。

10 本発明において用いる (B) エポキシ樹脂は、式 (1) で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-7エノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂を必須成分とし、これと他の1分子中に2個以上のエポキシ基を持ったエポキシ化合物を併用してもよい。式 (1) のエポキシ樹脂は、(B) エポキシ樹脂の全配合量の15~100重量%、好ましくは30~100重量%とすることが好ましい。15重量%未満では硬化物のT_g (ガラス転移温度) の低下や、吸水率が上昇する傾向がある。また、難燃化するためにハロゲン化 (特に臭素化) エポキシ樹脂を用いる場合、少なくともこれの使用分を除いた量を、式 (1) のエポキシ樹脂の使用量の上限とすべきである。ハロゲン含有率は樹脂固形分に対して10~25重量%とすることが好ましい。

20 式 (1) で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-7エノール重付加物は、式 (1) 中のnが5以下のものが好ましい。

併用するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールサルチアルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

25 さらに印刷配線板としての耐燃性を確保するためのハロゲン化エポキシ樹脂としては例えば臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂や臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の臭素化エポキシ樹脂などが挙げられる。誘電特性の点から臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物において用いる (B) エポキシ樹脂

心を促進させる艦艇機能を有する化合物としては、有機金属塩または有機金属錯体が使用できる。

有機金属塩または有機金属錯体の金属としては、鉄、銅、亜鉛、亜鉛、ニッケル、マンガン、スズ等がある。

有機金属塩としては、ナフチン酸鉄、ナフチン酸銅、ナフチン酸亜鉛、ナフチン酸コバルト、ナフチン酸ニッケル、ナフチン酸マンガン、ナフチン酸スズ、オクチル酸スズ、オクチル酸スズ、２－エチルヘキサン酸亜鉛等があり、また、有機金属錯体としては、ジブチルスズマレエート、鉛アセチルアセトナート等が挙げ

0249

これらは、(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物100重量部に対して0.05～3重量部配合することが好ましい。0.05重量部未満では触媒機能に劣り硬化時間が長くなる。また、3重量部を超えるシロキサンや、アリフェンの保存安定性に劣る傾向がある。0.1～1.0重量部がより望ましい。

また、(B) エポキシ樹脂の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物としてはイミダゾール類化合物、有機リン化合物、第二級アミン、第三級アミン、第四級アモニウム塩等が挙げられるが、この中でも、イミダゾール及びその誘導体もとても好ましい。

ル)、4、4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)などのビスフェノール系及び1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、チトラキス-(メチレン-3-(3'-5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタンなどの高分子型フェノール系が挙げられる。フェノール系酸化防止剤の中でも、特にビスフェノール系酸化防止剤が効果の点で好ましい。

硫黄有機化合物系酸化防止剤の具体例としては、ジウラリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等がある。

これらの酸化防止剤は単独で使用してもよく、何種類かを併用してもよい。

10 本発明の(D)酸化防止剤は、(A)1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物100重量部に対して0.1~20重量部配合すること
が好ましく、1~10重量部配合することがより好ましい。0.1重量部未満では絶縁特性の向上は見られず、20重量部を超えると逆に絶縁特性は低下する傾向を示す。

15 本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて充填剤及びその他の添加剤を配合することができる。

充填剤としては、通常の無機充填剤が好適に用いられる。具体的には熔融シリカ、ガラス、アルミナ、ジルコニウム、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸化ホウ素、ペリリア、ジルコニア、チタン酸カリウム、珪酸アルミニウム、ウレアスカー、単結晶繊維、ガラス繊維、無機系及び有機系の中空フィラーなども配合することができる。これらの配合量は、樹脂固形分100重量部に対して、5~30重量部配合することが好ましい。5重量部未満では充填材の配合効果が得られず、30重量部を超えると充填材の沈降や凝集が起こる傾向がある。

25 本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物は、加熱硬化させることにより誘電特性、耐熱性に優れ、且つ、低吸水性であるフリフレグ、積層体、金属箔張り積層板及び印刷配線板の製造に供せられる。

そのためには、本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解していったんフラスとしておくことが好ましい。

- り印刷配線板とすることができる。回路加工は、例えば、金属箔表面にレジストパターンを形成後、エッチングにより不要部分の箔を除去し、レジストパターンを剥離後、ドリルにより必要なスルーホールを形成し、再度レジストパターンを形成後、スルーホールに導通させるためのメッキを施し、最後にレジストパターンを剥離することにより行うことができる。このようにして得られた印刷配線板の表面にさらに上記の金属箔張り積層板を前記したのと同様の条件で積層し、さらに、上記と同様にして回路加工して多層印刷配線板とすることができる。この場合、必ずしもスルーホールを形成する必要はなく、バイアホールを形成してもよく、両方を形成してもよい。このような多層化は必要枚数行われる。
- 10 一般的なエポキシ樹脂の硬化反応は、エポキシ基の開環に伴い極性の高い水酸基が生成するため、低誘電率化には限界がある。また、フェノール類付加ポリブタジエンなどの炭化水素系重合体に代表される特殊な硬化剤を用いた場合、エポキシ樹脂本来の耐熱性を損ねたり、多官能フェノール樹脂等で硬化させた場合と比べガラス転移温度が低い、コスト高になるなどの問題がある。一方、低極性、剛直かつ対称性構造のトリアジン骨格を有するシアネートエステル樹脂の硬化物は低誘電率及び低誘電正接でかつ高いガラス転移温度を有するものの、接着性、吸湿時の耐熱性等の問題がある。この問題を改善するためシアネートエステル樹脂に従来のビスフェノールA、臭素化ビスフェノールAをベースとしたエポキシ樹脂を併用する樹脂組成物は吸水率の上昇や金属との接着性等の問題が発生する。
- 20 本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物は従来のエポキシ樹脂系印刷配線板用樹脂組成物や上記したシアネートエステル樹脂とエポキシ樹脂と併用した樹脂組成物と比べて、ガラス転移温度が高く、誘電特性、耐熱性、低吸水性に優れており、さらに低吸水性を発現するシアネート・エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた積層板及び印刷配線板を得ることができるが、本発明においては、本発明おけるシアネート化合物と特定のエポキシ樹脂の組み合わせにおいて、さらに、それぞれその硬化促進剤を併用することにより、これらの効果を奏することができる。
- さらに、酸化防止剤の使用により、上記の特性を損なうことなく、耐電食性を向上させることができる。

以下、具体例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

実施例 1

(A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物として 2,

2-ビス (4-シアネートフェニル) プロパンのアクリル (Aroy B-

30、旭チバ株式会社製商品名、モノマー反応率：約 46%、数平均分子量：5

60、シアネート当量：200)、(B) エポキシ樹脂としてジシクロペンタジ

エン型エポキシ樹脂 (HP 7200H、大日本インキ化学工業株式会社製商品名、

エポキシ当量 287) と臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ESB 400

10 T、住友化学工業株式会社製商品名、エポキシ当量 401) を表 1 に示す配合量

でメチルエチルケトンに溶解し、(C) 硬化促進剤としてナフチン酸コバルトと

2-メチルイミダゾール (2M2) を表 1 に従って配合し、不揮発分 70 重量%

のシアネート・エポキシ樹脂組成物ワニスを作製した。

実施例 2

15 実施例 1 において、(A) 1 分子中に 2 個以上のシアナト基を含有するシアネ

ート類化合物の 2, 2-ビス (4-シアネートフェニル) プロパンのアクリル

をビス (3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル) メタンのアクリル (A

roy M-30、旭チバ株式会社製商品名、モノマー反応率：約 46%、数

平均分子量：490、シアネート当量：219) に代えて、表 1 に示す配合量で

20 メチルエチルケトンに溶解し、実施例 1 においてナフチン酸コバルトをナフチン

酸亜鉛に、2-メチルイミダゾールを 2-エチル-4-メチルイミダゾールに代

えて表 1 に示す配合とした他は実施例 1 と同様にしてシアネート・エポキシ樹脂

組成物ワニスを作製した。

実施例 3

25 実施例 1 において、(C) 硬化促進剤のナフチン酸コバルトをナフチン酸マシ

ガネに、2-メチルイミダゾール (2M2) を 2-ウンデシルイミダゾール (C

112、四国化成株式会社製商品名) に代えて表 1 に示す配合にした他は実施例

1 と同様にしてシアネート・エポキシ樹脂組成物ワニスを作製した。

実施例 4

実施例 1 において、(C) 硬化促進剤のナフテン酸コバルトをナフテン酸亜鉛に、2-メチルイミダゾール (2MZ) を 2-ウンデシルイミダゾール (C11Z、四国化成株式会社製商品名) に代えて表 1 に示す配合にした他は実施例 1 と同様にしてシアネート・エポキシ樹脂組成物 W を作製した。

5 比較例 1

実施例 1 においてジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂をビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DER 331L、ダウケミカル日本株式会社製商品名、エポキシ当量 185) とした他は実施例 1 と同様にしてシアネート・エポキシ樹脂組成物 W を作製した。

10 比較例 2

実施例 1 においてエポキシ樹脂をビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DER 331L、ダウケミカル日本株式会社製商品名、エポキシ当量 185) のみとし、表 1 に示す配合量でメチルエチルケトンに溶解した他は実施例 1 と同様にしてシアネート・エポキシ樹脂組成物 W を作製した。

15 比較例 3

実施例 1 においてエポキシ樹脂を配合せず、その他は表 1 に示すようにしてシアネート樹脂組成物 W を作製した。

比較例 4

20 エポキシ樹脂として臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ESB 400T、住友化学工業株式会社製商品名、エポキシ当量 401)、硬化剤としてフェノールノック樹脂 (HP 850N、日立化成工業株式会社製商品名、水酸基当量 106) を当量比 1 : 1 の割合で配合しメチルエチルケトンに溶解して、2-メチルイミダゾールを表 1 に示す配合として不揮発分 70 重量%のエポキシ樹脂組成物 W を作製した。

25 比較例 5

実施例 4 において、硬化促進剤である 2-ウンデシルイミダゾールを使用しないこと以外は実施例 4 に準じてシアネート・エポキシ樹脂組成物 W を作製した。

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 5 の W を 0.2 mm 厚のガラス布 (坪量 21

5 $0.8/m^2$)に含浸し160℃で5分間乾燥してブリフレグを得た。このブリフレグ4枚と上下に厚み18 μ mの銅箔を積層し、170℃、2.45MPaの条件で1時間プレス成形し銅張積層板を製造した。ついで、エッチングレジスト形成後、エッチングにより回路形成し印刷配線板を得た。なお、エッチングレジスト形成からエッチングまでは常法により行った。この印刷配線板のガラス転移温度(T_g)、誘電率、はんだ耐熱性、吸水率、耐燃性を評価した。

なお、評価方法は、下記のように行った。

ガラス転移温度(T_g)：熱機械分析法(TMA法)により測定した。

10 誘電特性：ノイマン社製広帯域誘電特性測定装置(間隙変化法)により評価した。
はんだ耐熱性：50mm×50mmにカットした試験片をブレスシヤークツカ

ーにより121℃、0.22MPaの条件で3h吸湿処理した後、260℃のはんだ浴に20秒間浸漬し試験片の状態を目視により観察し、ふくれ、ミースリングのないものを○、ミースリングの発生したものを△、フクレの発生したものを×とした。

15 吸水率：50mm×50mmにカットした試験片をブレスシヤークツカーにより121℃、0.22MPaの条件で3h吸湿処理し、吸湿処理前後の重量差より吸水率を算出した。

耐燃性：UL94垂直試験法に準拠して評価した。

測定、評価結果を表1に示す。

1 幸

実施例		1	2	3	4	1	2	3	4	5
		比較例								
配	シリケート	ArocyB - 30	100	-	100	100	100	100	100	100
		ArocyM-30	-	100	-	-	-	-	-	-
	シリケート樹脂	DER331L	-	-	-	65	90	-	-	-
		HP7200H	95	70	95	-	-	-	-	95
		ESB400T	55	50	55	55	55	-	100	55
	硬化剤	HP850N	-	-	-	-	-	-	26	
	硬化促進剤	ナフソ酸コハク	0.5	-	-	0.5	0.5	-	-	-
		ナフソ酸亜鉛	-	0.5	-	0.5	-	0.5	-	0.5
		ナフソ酸セリ	-	-	0.5	-	-	-	-	-
		2MZ	1	-	-	1	1	-	1	-
		2E4MZ	-	1	-	-	-	-	-	-
合	硬化促進剤	C112	-	-	-	1	-	-	-	-
		2MZ-CNS	-	-	-	1	-	-	-	-
	評価結果	比誘電率(1MHz)	3.8	3.6	3.8	3.7	3.8	4.1	3.7	4.5
		ガラス転移温度(℃)	190	200	195	195	190	170	230	180
		はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	×	○
		吸水率(%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7	0.7	0.7	0.6
		可燃性(UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0
	シリケート	ArocyB - 30	100	-	100	100	100	100	100	100
		ArocyM-30	-	100	-	-	-	-	-	-
		シリケート樹脂	-	-	-	65	90	-	-	-
		HP7200H	95	70	95	-	-	-	-	95
		ESB400T	55	50	55	55	55	-	100	55

配今の地位は重喜部である。

表 1 より、比較例 1 はエポキシ樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (D

FR331L)と臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ESB400T)を

5 配合したものであり、ジシクロペンタジエンの骨格を含有するジシクロペンタジ

エソープエノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂 (HP 7200H) と臭

素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (ESB400T) とを配合したものに比

べ比誘電率、ガラス転移温度 (T_g)、吸水率に劣る。比較例 2 はエポキシ樹脂

にビスフェノールA型エポキシ樹脂のみを配合したものであり、ジシクロペンタ

10 ジェンの骨格を含有するジシクロペンタジエン-7エノール重付加物から誘導は

れるエポキシ樹脂と臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とを併用したものに

比、比誘電率、ガラス転移温度 (T_g)、吸水率、耐燃性が劣る。比較例 3 は

エポキシ樹脂を配合しない場合であり、はんだ耐熱性、吸水率、耐燃性に劣る。

比較例4はシアネートエステル樹脂を用いない積層板で、比誘電率が高くなり、

15 また、ガラス転移温度 (T_g) が低くなる。これらの比較例に対し、本発明のシ

アネート・エポキシ樹脂組成物は、ガラス転移温度 (T_g)、誘電率、耐熱性に優れ且つ、低吸水性であることが分かる。

実施例 5～8 及び比較例 6～10

表 2 に示す配合により、実施例 1 に準じてワニスを作製し、その後

5 実施例 1 に準じて測定を行った。試験結果を表 2 に示す。

表 2

		配合														評価結果						
		シネート		エポキシ樹脂		ポキシ樹脂		硬化剤		硬化促進剤		脂肪酸亜鉛		脂肪酸モノカルシ			2M2-CNS		酸化防止剤		フェニル系化合物*1	
比較例		5	6	7	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
実施例		5	6	7	8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

配合の単位は重量部である。

*1: 4, 4-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)

10 表 2 から明らかなように、本発明に関する実施例では、ガラス転移温度 (T_g)、誘電率、耐熱性、低吸水性、耐電食性に優れていることがわかる。

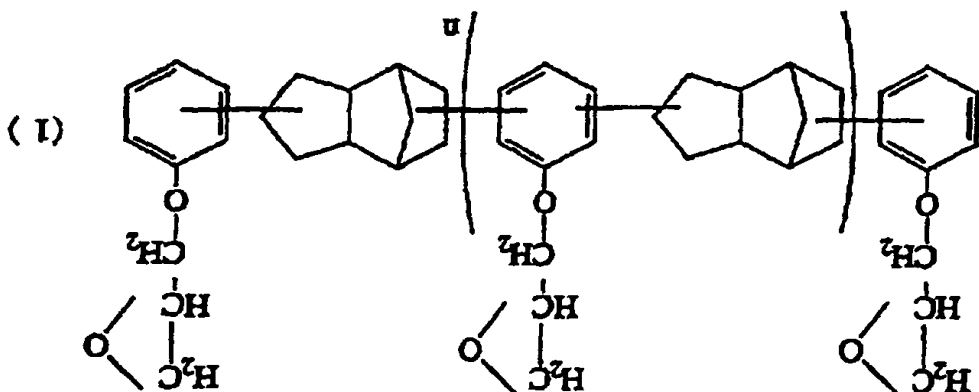
産業上の利用の可能性

本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物は、ガラス転移温度 (T_g)、誘電特性、耐熱性に優れ、且つ、低吸水性である。これを用いて得られるプリント基板は、その積層体、金属箔張り積層板、印刷配線板は、コンピュータ用途等に若しくは必要とされる耐熱性、誘電特性、低吸湿性等の特性満足する。さらに、上記シアネート・エポキシ樹脂組成物に酸化防止剤を加えることにより、上記の特性を損なうことなく、耐電食性が優れるようになる。

請求の範囲

1. (A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物、
(B) エポキシ樹脂、(C) 硬化促進剤を主成分としてなる樹脂組成物あって、
5 エポキシ樹脂が下記の式(1)で表されるジシクロペンタジエノ骨格を含有する
ジシクロペンタジエノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂であり、
硬化促進剤が、(i) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類
化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物と(ii) エポキシ樹脂の
硬化反応をそれぞれ促進させる触媒機能を有する化合物からなるシアネート・エ

10 ポキシ樹脂組成物。



15

(ただし、式中nは0または正の整数を表す)

2. 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物の硬化反
20 応を促進させる触媒機能を有する化合物が有機金属塩または有機金属錯体であり、
エポキシ樹脂の硬化反応をそれぞれ促進させる触媒機能を有する化合物がイミダ
ゾール類化合物である請求項1記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。
3. 有機金属塩または有機金属錯体が、鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、
マンガン、またはスズの有機金属塩または有機金属錯体である請求項2記載のシ
25 アネート・エポキシ樹脂組成物。

4. (A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物10
0 重量部に対して(B)エポキシ樹脂を50～250重量部、(C)硬化促進剤を0.1～5重量部含む請求項1～3のいずれかに記載のシアネート・エポキシ樹脂組
成物。

5. さらに、(D)酸化防止剤を含む請求項1～4のいずれかに記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。
6. (A)1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物10重量部に対して(D)酸化防止剤を0.1～20重量部含む請求項5に記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。
7. 請求項1～6のいずれかに記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物を、基材に含浸、乾燥させて得られるプリプレグ。
8. 請求項7に記載のプリプレグ又はその積層体の片面又は両面に金属箔を積層し、加熱加圧成形して得られる金属箔張り積層板。
9. 請求項8に記載の金属箔張り積層板の金属箔を回路加工して得られる印刷配線板。
- 10 (A)のシアネート類化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物が、鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン及びビスマスから選ばれた1種以上の金属の有機金属塩又は有機金属錯体の少なくとも1種であり、(B)のエポキシ樹脂の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物が、イミダゾール及びその誘導体、有機リン化合物、第二級アミン、第三級アミン及び第四級アミンonium塩から選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項1～6記載のいずれかに記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ C08L63/04, C08L79/04, C08J5/24, B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl.⁷ C08L63/00-10, C08L79/04-08, C08J5/24, B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 4533727, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 06 August, 1985 (06.08.85), column 13, line 24 to column 14, line 26 & JP, 59-196304, A Claims & JP, 59-196305, A Claims & JP, 59-196306, A Claims EP, 414461, A2 (AMOCO CORPORATION), 27 February, 1991 (27.02.91), page 7, lines 21 to 39 & JP, 4-139231, A Claims & US, 5260121, A	1-10
A		1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
23 March, 2000 (23.03.00)

Date of mailing of the international search report
04 April, 2000 (04.04.00)

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

